

固体表面薄膜及び吸着化学種の偏光変調赤外分光法による研究

著者	和田山 智正
号	1086
発行年	1986
URL	http://hdl.handle.net/10097/9822

氏 名	和田山 智 正
授 与 学 位	工 学 博 士
学位授与年月日	昭和 62 年 3 月 25 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 1 項
研究科，専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 金属材料工学専攻
学 位 論 文 題 目	固体表面薄膜及び吸着化学種の偏光変調赤外分光法 による研究
指 導 教 官	東北大学教授 末高 治
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 末高 治 東北大学教授 広川吉之助 東北大学教授 南條 道夫 東北大学教授 荻野 義定

論 文 内 容 要 旨

第 1 章 緒 言

固体表面が関与する化学反応は，すべてその表面とその上に存在する化学種間の相互作用を通じて進行する。

近年，超高真空中にある単結晶表面のような，よく規定された表面上における基礎的現象は，非常に測定感度の高い各種の電子分光法により明らかにされつつある。しかしながら，そのようなよく規定された表面に関して得られる知見は，超高真空という特殊な環境下のものである。

一方，工学的見地から興味のもたれる不均一系触媒反応や CVD 法による固体表面上への薄膜形成は，より高圧下で起る現象である。そのような表面現象を厳密に把握するためには，実際の雰囲気下にある固体表面上での反応をその場測定することが不可欠である。電子分光法は，その測定圧力に制約があるため高圧下での表面現象をその場でとらえる手段として用いることは出来ない。

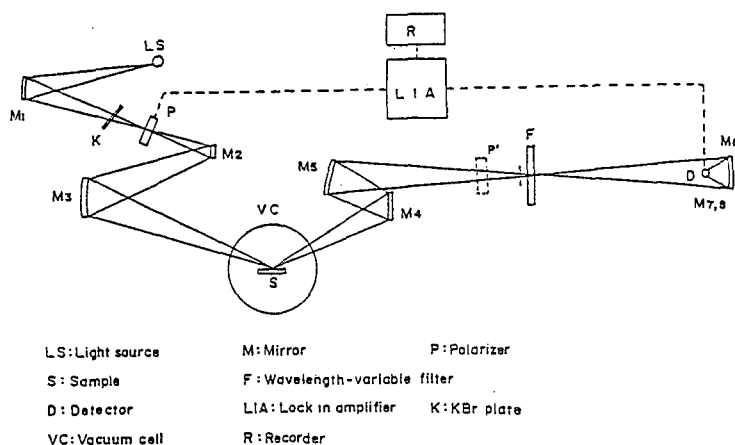
偏光変調赤外分光法は，比較的高い圧力下にある表面化学種のその場測定を行うことの出来る新しい方法として期待される。そこで本研究では，まずこの方法の応用にあって必要な基礎的事柄を明らかにした。さらに，この方法をいろいろな実在表面上で実際に進行している化学反応の測定に対して応用した。その結果，偏光変調赤外分光法が実在表面で起る現象のその場測定法として有用かつ新しい研究手段であることを明らかにすることが出来た。

第2章 測定原理及び装置

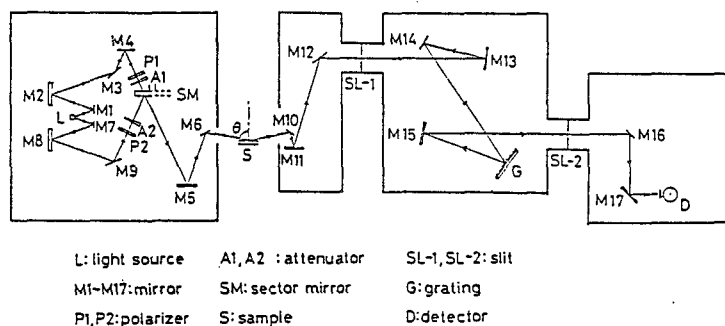
最初に、高感度反射赤外分光法の原理について説明し、そのスペクトルの偏光依存性を利用する偏光変調法について述べた。さらに、大気中の CO_2 やセル中の反応ガス等の雰囲気吸収や、高温下での測定時に問題となる試料からの赤外発光等、表面化学種の測定妨げとなる信号の除去に必要な条件を明らかにした。すなわち、雰囲気吸収を除去する場合には、試料や反射鏡表面で生ずるp-, s-両偏光の反射率の差を補償する必要がある。また試料からの発光の大部分を占める自然発光を除去する場合には、偏光状態を試料面に対して入射光側で変化させねばならない。

また、本研究で固体表面化学種のその場測定のために用いた、それぞれ可変波長フィルター及び回析格子をモノクロメーターとして用いる2つの方式の偏光変調赤外分光計について説明した。Fig.1のA及びBに2つの方式の偏光変調赤外分光計の概略を示す。さらに、両方式の分光計の特徴についての比較を述べた。

第3章から第7章までの応用例は、不均一系触媒反応やCVD法などの工学的に重要と考えられる系について取り上げた。そして、それぞれの分野において現在まで問題となっている点を解明する立場から測定を行った。



(A)



(B)

Fig. 1

第3章 Pt/TiO₂光触媒の紫外光照射による変化

Pt/TiO₂光触媒を用いて、紫外光照射時に起る触媒自身及びその上の吸着種の変化について考察を行った。

雰囲気として O_2 - CH_3OH 系と H_2O - CH_3OH 系を用い、紫外光照射時のTi-O結合の赤外吸収強度の変化に注目して、この触媒表面における反応機構を調べた。すなわち、 O_2 - CH_3OH 系では、光励起により生じた正孔が格子酸素にトラップされ $\text{O}^-_{(1)}$ を生成し、それが反応に関与することを推定した。

一方、 $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_3\text{OH}$ 系では正孔をトラップするのは吸着水であり、それにより生ずる $\dot{\text{O}}\text{H}$ ラジカルが CH_3OH の酸化反応に寄与することを推論した。

さらに、 $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_3\text{OH}$ 系及び $\text{H}_2\text{O}-\text{HCOOH}$ 系の Pt/TiO_2 上の吸着種として、それぞれメトキシ基とギ酸イオンによる吸収帯が確認された。これらの吸収帯は、 H_2O 分子の雰囲気中において紫外光を照射するとその強度を減ずる。すなわち、 H_2O の分解反応がこれらの吸着化学種と H_2O 分子との反応を通じて進行することが推定された。

第4章 メタクリル酸オクタデシル L-B 膜の紫外線重合による分子配向の変化

メタクリル酸オクタデシル (ODMA) の Langmuir-Blodgett (L-B) 膜の紫外線重合による分子配向の変化について考察した。

まず、Cu基板上に累積したODMAでは、2分子層で吸収帯が確認された。また、この反射法により得られた吸収帯の相対強度は透過法の場合と著しく異なることから、L-B膜中でODMAは特定の分子配向をとっていることが推定された。

さらに、等方性試料の反射スペクトルを理論計算によって求めた。これを実測のスペクトルと比較することから、ODMAの各吸収帯の遷移モーメントが基板表面法線方向となす角度 θ を決定した。光照射前後における θ の値から、光重合によって分子配向の変化を受けるのはODMAのメタクリル基の部分であり、そのアルキル基の部分はほとんど変化しないことを見出した。

また、重合L-B膜の応用として半導体上の絶縁膜が考えられるので、Si上ODMA L-B膜の測定を行った。実際の測定に先立ち、半導体基板上に有機物が存在する際の反射率の変化 ΔR の入射角依存性を計算により求めた。それをもとに、偏光変調法を適用する場合の最適入射角を決定した。

Siのような半導体基板を用いると、Cuのような金属に比較してその測定感度は約1桁低下する。しかしながら、ODMAの吸収帯は9分子層の累積で確認出来た。また、このSi上のL-B膜に紫外線を照射した場合、ODMAがL-B膜中で光重合することをはじめCu基板と同様の結果が得られた。

第5章 MoO_3 薄膜の高温雰囲気下における変化

種々の高温雰囲気中における MoO_3 薄膜のその場測定について述べた。

O_2 及び H_2 を用いて MoO_3 薄膜の酸化・還元を行った場合、ブリッジ酸素が選択的に反応に関与することが結論された。これに対し、 CH_3OH 雰囲気中では、主として2重結合性のターミナル酸素が特に反応の初期において影響を受けることが明らかになった。

また、 $\text{O}_2-\text{CH}_3\text{OH}$ 雰囲気中での測定結果から、吸着メトキシ基及び $\text{Mo(V)}=\text{O}$ と推定される化学種の存在が見出された。これらの化学種による吸収帯は、気相分子の排気により直ちに消失した。すなわち、高温雰囲気下においてのみ存在する準安定化学種についての測定もこの方法によって可能となる。

第6章 アミノ酸修飾Ni上のアセト酢酸エチルの吸着姿勢

Ni表面上におけるアセト酢酸エチル(EAA)の吸着姿勢が、D- α -アラニンの存在によってどのように変化するかを研究した。

Ni上におけるD- α -アラニンの分子配向を、赤外反射スペクトルの表面選択律を用いて検討した。その結果、D- α -アラニンはその NH_3^+ の3つの水素原子の作る面をNi基板に垂直に、またメチル基の3つの水素の作る面と OCO^- の2つの酸素を結ぶ軸を基板に対して平行にして存在する。

一方、EAAの非修飾Ni表面に対する吸着姿勢は、そのケトンのカルボニル基を平行に、またエステルカルボニル基は基板に対して傾いていると推定した。これに対して、D- α -アラニンで修飾したNi表面上では、EAAのエステルカルボニル基とD- α -アラニンの NH_3^+ や OCO^- 基による吸収強度が変化し、両者の間に相互作用が存在することを示している。

また、本研究でみられた吸着EAAによる吸収帯はすべて排気により消失することから、EAAとNi及びD- α -アラニンとの間に働く力は非常に弱いことが推定された。

第7章 光CVD法により生成した水素化アモルファスシリコン薄膜

光CVD法による水素化アモルファスシリコン(a-Si:H)の成膜過程での、膜中の水素の存在状態の研究を行った。

基板温度293 Kにおいてa-Si:Hの成膜を行った場合には、水素はその膜中に SiH_3 種の形で取り込まれることが、吸収帯の位置に基づいて推定された。

さらに、 SiH_3 種の赤外吸収強度と気相分子の圧力の関係から、a-Si:H薄膜の成長は基板上に存在する未反応の Si_2H_6 に起因するのではなく、気相中において Si_2H_6 の光励起により生成した活性種の基板への飛来を通して進むことを推論した。

また、水晶振動子法により評価されるa-Si:Hの重量膜厚と SiH_3 種の赤外吸収強度のそれぞれの成膜時間依存性は異なっている。このことから、薄膜中において SiH_3 種の存在する割合は、成膜時間の経過とともに低下することが推定された。

基板温度473 Kにおいてa-Si:Hの成膜を行うと、膜中に水素は SiH_3 種の他に SiH_2 種あるいはそれがポリマー化した $(\text{SiH}_2)_n$ の形で存在することが、赤外測定から推測された。

第8章 総 括

本研究は、実在表面上の薄膜及び吸着化学種の動的挙動を研究する手段としての偏光変調赤外分光法のもつ有用性を、具体的な研究応用例を示しながら明確にしたものである。

今後、偏光変調法を用いた研究がなされていくであろう分野についてFig.2にまとめてみた。縦

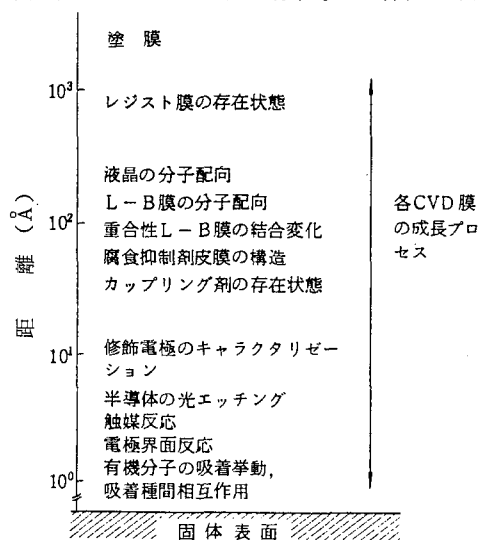


Fig. 2

軸は固体表面からのおよその距離を示したものである。

その応用分野は、本研究で報告したL-B膜のキャラクタリゼーションや、CVD法による薄膜の成長過程といったものにとどまらない。たとえば、修飾電極上での修飾剤分子の存在状態や気相インヒビターの作用機構の解明に向けての研究も、この方法を用いて行うことが出来るであろう。

つまり、表面現象の解析手段として非常に幅広い分野への応用の可能性を有することが、偏光変調赤外分光法の最も重要な特長である。

審 査 結 果 の 要 旨

雰囲気中にある固体表面薄膜の振動スペクトルをその表面の化学種とともに in-situ 測定する事が出来れば、不均一触媒反応のほか CVD や LB 法により生成する薄膜の物性などの研究に重要な情報が得られる。この種の測定にはこれまで良い方法が無かったが、著者は偏光変調赤外分光法を用いる事を考えて研究法を確立し、それが広範囲の対象について、これまで得られなかった情報を齎らす新手段である事を明らかにした。本論文はその成果をまとめたもので全編 8 章より成る。

第 1 章は緒言であり、従来の研究法の問題点と本研究の目的とを述べている。

第 2 章では測定原理を述べ、雰囲気中の吸収や試料の自然発光など測定を妨害する信号の除去に必要な条件を決定している。

第 3 章は光触媒反応への応用である。Au 表面にある Pt/TiO₂ 薄膜を各種雰囲気中で光照射する事によって起る薄膜自身及びその表面の反応中間体の変化を in-situ 測定する事に成功し、この方法が光触媒反応機構の研究に役立つ事を示している。

第 4 章では Cu および Si 表面に LB 法で作製したメタクリル酸オクタデシル薄膜の紫外線照射による重合を取扱っている。いずれの表面でもメタクリル基の配向は重合に伴ない変化するが、長鎖アルキル基の配向は不変である事を見出している。

第 5 章は高温還元性雰囲気中での MoO₃ 薄膜の挙動の in-situ 測定である。雰囲気分子の種類によって MoO₃ の活性点が変化すること、準安定反応中間体もこの方法によれば測定が可能である事が示されている。

第 6 章は不均一不斉合成反応機構の研究への応用である。Ni 表面のアセト酢酸エチル分子の吸着姿勢が修飾剤 D- α -アラニンの存在によって変化するという反応機構の考察に重要な新事実を見出している。

第 7 章は光 CVD 法で成長しつつある a-Si 薄膜への応用であって、Si:H 種の基板温度による存在状態の変化、膜厚や気相圧力による Si:H 種の濃度変化などが in-situ 測定出来る事を示している。

第 8 章は総括である。

以上要するに本論文は、固体表面薄膜の雰囲気中における変化を in-situ 測定するための偏光変調赤外分光法を確立し、それが広い範囲の研究に役立つ事を示したものであって、表面分光学と金属工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。